

# Ueber die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen

**Doctoral Thesis****Author(s):**

Sack, Heinrich

**Publication date:**

1927

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000147435>

**Rights / license:**

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

# Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen

Von der  
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der  
Würde eines Doktors der Mathematik  
genehmigte  
Promotionsarbeit

vorgelegt von  
**Heinrich Sack**  
aus Davos

*Referent: Herr Prof. Dr. P. Debye*

*Korreferent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer*

Nr. 490.



Leipzig 1927  
Druck von August Pries

Meinen lieben Eltern

gewidmet

Veröffentlicht in *Physikalische Zeitschrift* 1927,

Seite 199–210

# Über die Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei geringen Konzentrationen.

Die experimentellen Bestimmungen der  $DK$ <sup>1)</sup> von Elektrolytlösungen sind in kleiner Zahl, auch stimmen die Ergebnisse der einzelnen Forscher sehr wenig untereinander überein. Immerhin dürfte es heute als gesichert angesehen werden, daß eine Erniedrigung der  $DK$  beim Auflösen eines starken Elektrolyten eintritt, wenigstens solange es sich um kleine Konzentrationen handelt. Verglichen mit der Abnahme, die beim Auflösen eines Nichtelektrolyten auftritt, ist die der Elektrolyte eine große. Eigene Messungen wässriger Elektrolytlösungen, über die im ersten Teil dieser Arbeit berichtet werden soll, führen zu demselben Ergebnis. Eine theoretische Erklärung für dieses Verhalten wurde schon von Blüh (1) und Walden (12) gegeben. Beide stützen sich auf die Dipoltheorie der Dielektrika. Diese Theorie unterscheidet bekanntlich zwischen einer „optischen“ und einer „statischen“  $DK$  ein und derselben Substanz. Für die optische ist die Polarisierung durch Verschiebungselektronen verantwortlich. Sie tritt bei allen Substanzen auf und genügt der Maxwell'schen Beziehung. Des weiteren ist ihre Polarisierung der angelegten Feldstärke proportional. Die Polarisierung, die die statische  $DK$  liefert, beruht außer auf Verschiebungselektronen noch auf dem Richten von bereits fertigen elektrischen Dipolen im äußeren Felde. Dieser zweite Anteil ist nur für kleine Feldstärke ihr proportional, für größere Felder nähert er sich asymptotisch einem endlichen Werte. Infolgedessen ist für eine solche Dipolsubstanz die  $DK$  von der Feldstärke abhängig und sinkt für unendlich große Felder auf den optischen Wert. Es ist Herweg (7) gelungen, wenigstens den Beginn dieser Sättigungserscheinung experimentell nachzuweisen. Die Erklärung ist die, daß in kleinen Feldern die Drehung der Dipole der

richtenden Feldstärke proportional ist, in großen jedoch sind die Dipole schon vollkommen gerichtet, und eine Erhöhung des Feldes kann dann keine weitere Drehung mehr und damit keine Zunahme der Polarisierung bewirken. Allerdings sind die zur Sättigung nötigen Feldstärken sehr groß. Solche Felder herrschen nun in der Nähe der Ionen. Dort werden also die Dipole gerichtet sein, und sie werden durch ein kleines äußeres Feld nicht gedreht werden können. Für ein solches Feld hat dann die  $DK$  dieser Umgebung des Ions nur den optischen Wert. Es sähe dann so aus, als ob sich in einem Medium mit bestimmter  $DK$  Löcher von kleinerer  $DK$  befänden. Das würde eine Erniedrigung der  $DK$  des ganzen Gebildes bewirken. Von diesem Gebilde ausgehend berechnen Walden und seine Mitarbeiter (12) den Radius dieser „Löcher“ vollkommener dielektrischer Sättigung. Sie finden Werte von ca. 16 Å für  $KCl$ -Lösungen in Wasser. Dies sind wohl viel zu große Werte, in solchen Abständen sind die Dipole noch lange nicht gerichtet. Der angegebene Wert hat nur eine Anschauungsbedeutung, es ist, als ob Löcher von diesem Radius im Lösungsmittel wären, eine reelle physikalische Bedeutung haben diese Zahlen nicht. Blüh (1) geht etwas anders vor. Er versucht, den Radius der Kugel, innerhalb deren das Dielektrikum vollkommen gesättigt ist, Messungen über Ionenbeweglichkeiten zu entnehmen und setzt für ihn den Wert des „scheinbaren Radius“ in Borns (3) Arbeit über Ionenbeweglichkeit. Die dort durchgeführten Rechnungen sind bereits von Schmick (10) kritisiert worden. Er zeigt, daß die scheinbaren Ionenradien nicht mit dem Radius der Sättigungssphäre identisch sind. Der prinzipielle Fehler jedoch, der beiden Betrachtungsweisen gemein ist, ist der, daß wir von einer fest begrenzten Sättigungssphäre gar nicht reden können. Schon eine teilweise Sättigung bewirkt eine Erniedrigung der  $DK$ . Wir werden sogar sehen, daß die

1) In dieser Arbeit wird immer für das Wort Dielektrizitätskonstante in Ein- und Mehrzahl die Abkürzung  $DK$  verwendet werden.

Gebiete sehr geringen Sättigungsgrades den Hauptteil zur gesamten Erniedrigung der DK der Lösung beitragen. Im zweiten Teil dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, daß man unter Zugrundelegung eines stetigen Überganges der Sättigung nach einfachen elektrischen Gesetzen die experimentell gefundenen Werte der Größenordnung nach rechnerisch finden kann. Ein Teil der Rechnung ist bereits früher veröffentlicht worden (9), es war nicht zu vermeiden, hier den größten Teil des dort Gesagten zu wiederholen.

## I. Experimenteller Teil.

1. Zur Messung der DK wurde eine modifizierte Nernstsche Brückenordnung verwendet. Es wurde diese Methode gewählt, da sie uns besonders übersichtlich schien. Bei der benutzten Frequenz von 2 Millionen Schwingungen pro Sekunde darf noch die gewöhnliche Wechselstromrechnung angewandt werden. Es sind keine Korrekturen nötig, die oft das Resultat verwischen. Diesen Vorteilen steht allerdings die Unmöglichkeit, Flüssigkeiten mit höherer Leitfähigkeit zu messen, als Nachteil gegenüber. Man kann durch Erhöhen der Frequenz den ungünstigen Einfluß der Leitfähigkeit bis zu einem gewissen Grade unterdrücken, aber dann treten bald um so größere Schwierigkeiten in der Apparatur auf. Eine Nernstsche Brücke, die mit sehr hochfrequentem Strom betrieben wird, ist äußerst empfindlich gegen kleine Änderungen, die in der Umgebung der Apparatur auftreten und erschwert so das exakte Arbeiten außerordentlich. Meines Wissens ist man noch nicht weiter als bis zu einer Frequenz von 100 Millionen geschritten, und schon dort müssen alle Teile der Apparatur in geerdete Gehäuse eingeschlossen werden. Aber auch dann müssen bei Leitfähigkeiten von über  $1 \text{ bis } 2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}$  noch Kompensationswiderstände benutzt werden. Wie wir später zeigen werden, ist es überhaupt fraglich, ob man mit Kompensationswiderständen weiter als bis zur oben angegebenen Leitfähigkeit messen kann. Da in diesem Bereiche unsere Apparatur mit kleinerer Frequenz noch vollkommen sicher arbeitet und uns von theoretischen Gesichtspunkten aus nur kleine Konzentrationen interessieren, nahmen wir von der Wahl einer höheren Frequenz Abstand. Da die Brückenordnung schon sehr weitgehend von verschiedenen Forschern (2) ausgebaut worden ist, wollen wir hier nur die wichtigsten Punkte besprechen und im übrigen auf jene Arbeiten verweisen.

Die Stromquelle bestand aus einem Elektronenröhren-Schwingungskreis. Der Strom wurde mittels induktiver Kopplung in den Brücken-

kreis geleitet. Generator und Brückenkreis waren möglichst weit räumlich getrennt, um eine direkte Einwirkung des Schwingungskreises auf die Brückenteile zu vermeiden. Der Brückenkreis bestand aus 4 etwa gleich großen Kapazitäten. Zwei davon waren Präzisions-Drehkondensatoren, die in geerdete Hüllen eingebaut waren. Zur Stromanzeige in der Brücke diente ein Kristalldetektor mit Galvanometer, das durch einen induktions- und kapazitätsfreien Widerstand auf Aperiodizität geschuntet war. Die ganze Anordnung war möglichst symmetrisch aufgebaut.

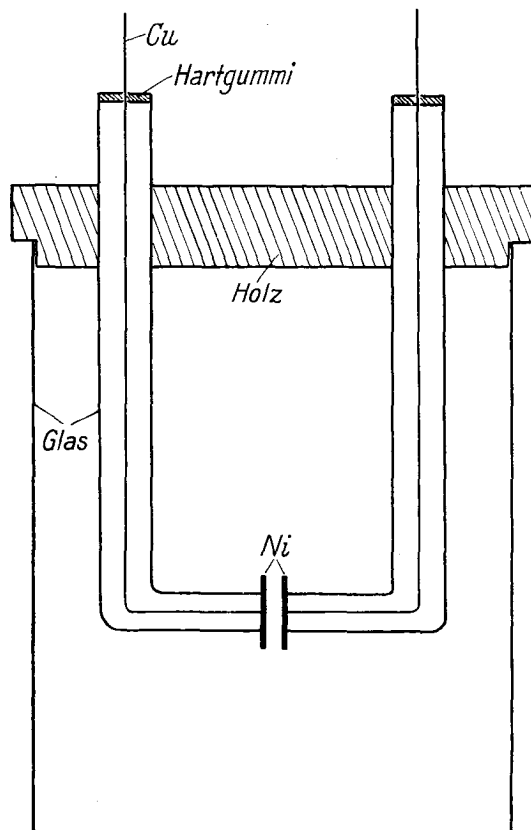


Fig. 1.

Der Brückenkreis war ungefähr auf den Schwingungskreis abgestimmt. Für Messungen mit Leitfähigkeiten wurden den beiden Drehkondensatoren je ein Widerstand parallel geschaltet, von denen der eine fest, der andere veränderlich war. Der Kondensator, in dem die Flüssigkeit untersucht wurde, hatte die in der Fig. 1 angegebene Form. Die Platten bestanden aus vernickeltem Nickel. Die Zuführungsdrähte lagen in weiten Glasröhren, die fest im Deckel des großen Glasgefäßes verkittet waren. Durch eine solche Anordnung wird die Kapazität der Zuführung außerordentlich verringert. Die Dimensionierung kann leicht so gewählt werden,

daß die Kapazität der Zuführung gegen die des gefüllten Kondensators zu vernachlässigen ist. Um die Brauchbarkeit des Kondensators zu prüfen, wurde mit ihm, ohne Verwendung von Kompensationswiderständen, die DK von reinem Wasser bestimmt. Als Eichsubstanz fand Azeton Verwendung, dessen DK mit einem andern Kondensator absolut bestimmt worden war. Bei  $18^{\circ}\text{C}$  wurde der Wert  $80,85 \pm 0,08$  gefunden, in guter Übereinstimmung mit den Werten anderer Beobachter. Die Messungen an Elektrolytlösungen wurden alle relativ zu diesem Werte durchgeführt.

Bei der Messung wurde so verfahren, daß der gesamte Widerstand und die gesamte Kapazität in jedem der 4 Brückenarme konstant blieben, d. h. der Meßkondensator wurde dem einen Drehkondensator parallel geschaltet und dann die Kapazitäts- und Widerstandsänderung durch Verstellen des Präzisionskondensators bzw. des Kompensationswiderstandes dieses Brückenarmes kompensiert. Man kann dann direkt am Drehkondensator die Änderung der Kapazität ablesen. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, daß während der ganzen Messung die Abstimmung erhalten bleibt, ebenso die Einwirkung auf den Generator. Wellenlängen- und Intensitätsschwankungen waren von dieser Seite her nicht zu befürchten. Im übrigen wurde die Wellenlänge des öfteren mit einem Wellenmesser geprüft. Zur weiteren Kontrolle konnte der Meßkondensator auch dem zweiten Drehkondensator parallel geschaltet werden.

Die Bestimmung der Stellung des Drehkondensators, für den die Brücke stromlos war, geschah so, daß für zwei gleiche Galvanometerausschläge nach verschiedenen Seiten die Stellung des Kondensators abgelesen und von den beiden Werten das arithmetische Mittel genommen wurde. Für eine Nullstellung nahmen wir immer 3 bis 6 solcher Paare auf. Dies Verfahren ist nur zulässig, wenn die Kurve, die die Abhängigkeit des Galvanometerausschlages von der Kapazitätsänderung von der Nullstellung aus darstellt, vollkommen symmetrisch ist. Da Gesamtkapazität und Gesamtwiderstand jedes Brückenarmes konstant bleiben, ist die Empfindlichkeit der Apparatur, d. h. die Form jener Kurve, unabhängig von der jeweiligen Einstellung von Kondensator und Widerstand. Liefert der Generator stets dieselbe Energie, so muß die Kurve während der ganzen Messung dieselbe bleiben. Wie weit dies erreicht wurde, zeigt die folgende Fig. 2. Als Abszisse ist die Kapazitätsänderung von der Nullstellung aus eingetragen, wobei diese Stellung in der oben angegebenen Weise gefunden wurde. Die Ordinate stellt den Galvanometerausschlag in Zenti-

metern dar. Es bezeichnen:  $\circ$  Messungen zu Beginn einer Meßreihe mit leerem Meßkondensator,  $\bullet$  solche wenige Minuten später mit Elektrolytlösung stärkster Konzentration,  $\oplus$  endlich solche zwei Stunden später mit reinem Wasser. Die Ablesegenauigkeit betrug  $\frac{1}{20}$  Skalenteile  $= \frac{1}{2000}$  der Kapazität des gefüllten Meßkondensators. Die Symmetrie der Kurve läßt nichts zu wünschen übrig. Sollen die Messungen eindeutig sein, so muß der Strom in der Brücke vollkommen null gemacht werden können. Es wurde stets kontrolliert, daß das der Fall war.

Alle Teile der Apparatur waren so angeordnet, daß sie von dem ca. 2 m entfernten Beobachtungsorte aus bedient werden konnten. Es war dann kein Einfluß des Beobachters auf die Apparatur mehr zu merken.

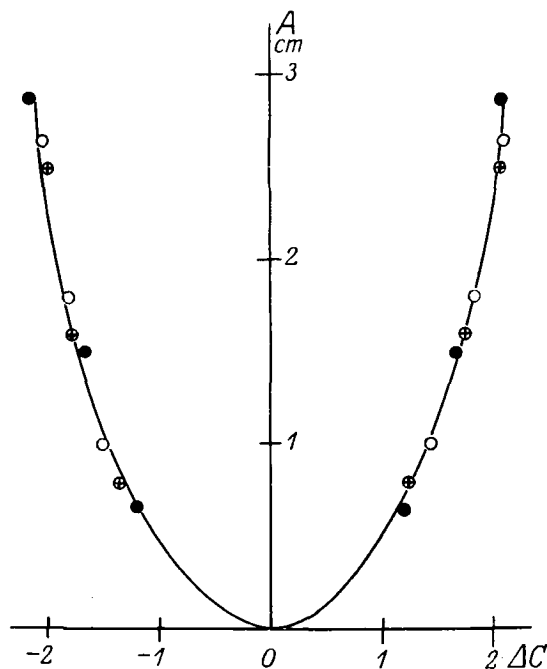


Fig. 2.

2. Besondere Sorgfalt wurde auf die Konstruktion der Kompensationswiderstände verwandt. Sie bilden den Teil der Apparatur, durch den sich am leichtesten Fehler einschleichen können. Die Hauptforderung, die an sie gestellt werden muß, ist die, daß beim Ändern des Widerstandes keine Kapazitätsänderung eintritt. Dabei ist zu beachten, daß es sich um große Widerstandsänderungen, nämlich solche auf den 100- bis 1000fachen Wert, handelt. Für die in Betracht kommende Größenordnung stehen nur Flüssigkeitswiderstände zur Verfügung. Ihrer Konstruktion lagen folgende Überlegungen zugrunde: Denken wir uns einen Flüssigkeits-

widerstand, so können wir die Größe des Ohmschen Widerstandes entweder durch Änderung der spez. Leitfähigkeit oder durch Ändern der Elektrodenform variieren. Dadurch werden gewisse Kapazitätsänderungen bedingt sein, die wir gesondert abschätzen wollen. Ändern wir die spez. Leitfähigkeit, z. B. durch Ändern der Konzentration im Falle einer wässrigen Salzlösung, so variiert gleichzeitig die DK des Mediums und dadurch die Kapazität des Systems. Denken wir uns zwei Elektroden vollständig von einer Flüssigkeit der DK  $\epsilon$  und der spez. Leitfähigkeit  $\lambda$  umgeben, so daß sämtliche Kraftlinien in ihr verlaufen, so besteht zwischen der Kapazität, abgesehen von der gegen Erde, und dem Ohmschen Widerstande die Beziehung:

$$\frac{\epsilon}{4\pi\lambda} = C \cdot W.$$

Der minimale Widerstand ist durch den des Meßkondensators vorgeschrieben. Die Kapazität soll höchstens  $\frac{1}{1000}$  der des gefüllten Meßkondensators betragen. Man muß also ein

Medium finden, für das  $\frac{\epsilon}{\lambda}$  den so bestimmten

Wert hat. Nehmen wir an, daß die DK einer gesättigten Salzlösung nicht mehr als ca. 50 Proz. von der des reinen Wassers abweicht, so erfüllt sie die gestellten Bedingungen. Bei einer spez. Leitfähigkeit von ca.  $2 \cdot 10^{-4}$  der zu messenden Flüssigkeit würde ein Hilswiderstand mit gesättigter NaCl-Lösung etwa eine Kapazität gleich  $\frac{1}{2000}$  der des gefüllten Meßkondensators besitzen. Bei der praktischen Ausführung ist es jedoch nicht möglich, die Bedingung des vollständigen Umgebenseins der Elektroden von dem Medium zu erfüllen. Sollen die Abmessungen des Widerstandes nicht zu groß werden, so muß man einen relativ schmalen Flüssigkeitskanal herstellen. Dann liegen die Verhältnisse viel komplizierter, und man kann nicht mehr die obige Formel streng anwenden. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß sehr große Abweichungen von der errechneten Größenordnung der Kapazität eintreten werden.

Eine Änderung der Kapazität des Hilswiderstandes kann auch beim Verändern der Elektrodenform, z. B. beim mehr oder weniger tiefen Eintauchen von Drähten, auftreten. Dabei ändert sich nämlich der Potentialverlauf wesentlich. Untersuchen wir z. B. den Potentialabfall längs der Flüssigkeit, so ergibt ein idealer Plattenkondensator das in Fig. 3, Kurve 1 dargestellte Bild, während es für eine feine Spitze gegenüber einer Platte ungefähr den in Kurve 2 gezeichneten Verlauf hat. Eine rechnerische Abschätzung des Effektes war nicht möglich,

der Einfluß wurde daher experimentell untersucht, indem zwei ganz verschiedene Potentialverläufe hergestellt wurden, und die dabei auftretende Kapazitätsänderung gemessen wurde. Das geschah z. B. so, daß der Widerstand einmal im gewöhnlichen Zustande (ungefähr Kurve 3) und dann mit einem Draht, der von der einen Elektrode bis in die Mitte des Gefäßes reichte (ca. Kurve 4), gemessen wurde. Bei den zur definitiven Messung gelangten Gefäßen war dabei die Kapazitätsänderung kleiner als 0,1 Proz.

Die verwendeten Kompensationswiderstände wurden durch Ändern der Konzentration unge-

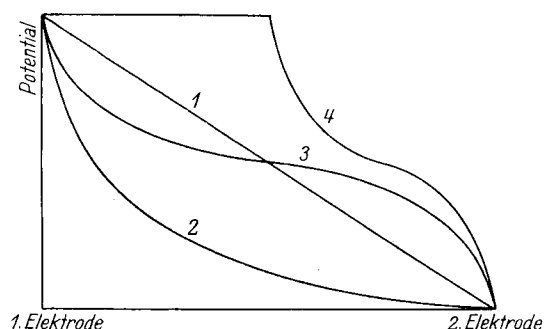


Fig. 3.

fähr auf die richtige Größe gebracht, indem ihr Ohmscher Widerstand in einer mit 50 periodigem Strom betriebenen Wheatstone'schen Brücke gemessen wurde. Die feinen Änderungen, die noch übrig blieben, wurden durch Ändern der Elektroden erreicht. Es kamen 3 Typen zur Verwendung: a) zwei feine Pt-Drähte, die mehr oder weniger eingetaucht werden konnten, b) zwei Ag-Platten, von denen die eine aus der Flüssigkeit hinausgedreht werden kann, c) analog a, nur wurde hier die Flüssigkeitshöhe reguliert. Die Änderungen des Ohmschen Widerstandes, die so vorgenommen werden können, sind nur sehr klein. Eine kleine Kontrolle der Zuverlässigkeit dieser Hilswiderstände bestand in der Möglichkeit, daß in einem kleinen Bereiche die Widerstandsänderung durch Konzentrations- oder Elektrodenänderungen erreicht werden konnte. Wir haben keine systematischen Abweichungen gefunden. Ebenso stimmen die Ergebnisse, die mit den verschiedenen Gefäßen gefunden wurden, untereinander gut überein.

3. Die Salze wurden von Kahlbaum bezogen, aber nicht weiter gereinigt. Die Konzentration wurde durch chemische Analysen nachgeprüft. Das Wasser hatte eine spez. Leitfähigkeit von  $7 \cdot 10^{-6}$ . In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Werte eingetragen. Aus



theoretischen Gründen wurde versucht, die Ergebnisse durch die Formel:  $D_1 = D_0 (1 - \gamma c)^1$  darzustellen. In der dritten Kolonne ist der aus der entsprechenden Messung berechnete Wert von  $\gamma$ , in der vierten sein mittlerer Fehler notiert. Der Fehler ist, wie das in der Natur

Salz	1000 c	$D_1$	$\gamma$	$\pm$	Mittelwert von $\gamma$
KCl . . .	1,30	80,22	5,9	1,5	$6,9 \pm 1,0$
	1,00	80,25	7,4	1,9	
	0,75	80,36	8,1	2,4	
	0,65	80,53	5,9	2,9	
	0,50	80,60	6,1	3,6	
	0,32	80,58	10,9	6,7	
NaCl . . .	1,22	80,11	7,5	1,8	$7,1 \pm 2$
	1,00	80,36	6,1	2,2	
	0,75	80,33	8,5	2,8	
	0,50	80,68	4,2	4,8	
LiCl . . .	1,32	80,05	7,5	1,9	$7,4 \pm 1,4$
	0,99	80,17	8,4	2,5	
	0,66	80,59	4,8	3,7	
BaCl <sub>2</sub> . .	0,75	79,80	17,4	3,5	$16,5 \pm 2,8$
	0,50	80,25	15,1	5,4	
	0,25	80,59	13,1	9,7	
MgSO <sub>4</sub> . .	0,75	79,73	18,4	3,3	$17,3 \pm 2,7$
	0,50	80,23	15,3	5,1	
	0,25	80,57	13,9	9,1	
CuSO <sub>4</sub> . .	0,75	79,76	18,0	3,5	$19,0 \pm 2,3$
	0,64	79,82	20,5	4,2	
	0,50	80,13	17,9	5,3	
	0,32	80,28	22,0	9,0	
	0,25	80,46	19,4	10,5	
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,50	79,92	23,0	4,3	$24,2 \pm 3,4$
	0,33	80,17	25,2	6,3	
	0,17	80,42	32,0	13,6	
LaCl <sub>3</sub> . .	0,50	79,81	24,8	4,2	$26,5 \pm 3,3$
	0,33	80,04	30,0	6,6	
	0,17	80,47	28,5	11,6	

der Methode liegt, ungefähr umgekehrt proportional der Konzentration. Bei der Mittelbildung wurde den einzelnen Messungen ihren Fehlern entsprechende Gewichte zugeordnet. Da es sich durchwegs um eine kleine Anzahl verschiedener Konzentrationen handelt, wurde der Fehler des Mittels mit der Formel  $\frac{m}{\sqrt{G}}$  berechnet, wo  $m$  der Fehler der Gewichtseinheit,  $G$  die Summe der Gewichte sind. Die Diskussion der Resultate folgt im nächsten Abschnitte nach der Besprechung der Theorie.

## II. Theoretische Deutung der experimentellen Resultate.

4. Um zu berechnen, wie der Feldverlauf eines homogenen äußeren Feldes durch die Anwesenheit der Ionen gestört wird, ist es nötig,

<sup>1)</sup> c = Konzentration in Mol/Liter (nicht Äquivalenten pro Liter!).

zuerst zu untersuchen, welchen Einfluß die Ionenfelder auf die DK des sie umgebenden Mediums haben. In einem Abstände  $r$  vom Ion wird von ihm eine radial gerichtete Feldstärke  $\mathcal{E}$  und eine ihr parallele dielektrische Verschiebung  $\mathcal{D}$  herrschen. Nach Definition ist allgemein die

$$DK \ \varepsilon = \frac{\mathcal{D}}{\mathcal{E}}.$$

Da es sich um starke Felder handelt, wird  $\varepsilon$  von  $\mathcal{E}$  abhängig sein. Legen wir nun ein im Verhältnis zu  $\mathcal{E}$  kleines äußeres Feld  $d\mathcal{E}$  an, so wird dem ein Zuwachs von  $\mathcal{D}$  um  $d\mathcal{D}$  entsprechen, der auch radial gerichtet ist, und den wir aus obiger Gleichung berechnen können:  $d\mathcal{D} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{E} + \varepsilon \right) d\mathcal{E}$ . Die für dieses äußere Feld maßgebende DK ist:

$$D_r = \left( \frac{d\mathcal{D}}{d\mathcal{E}} \right)_r = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \mathcal{E}} \mathcal{E} + \varepsilon. \quad (1)$$

Der Index  $r$  soll andeuten, daß das Feld in radialer Richtung genommen wird. Denken wir uns das äußere Feld senkrecht zur radialen, in tangentialer Richtung angelegt, so ändert sich der absolute Betrag von  $\mathcal{E}$  nicht (in erster Näherung) und es wird:  $d\mathcal{D} = \varepsilon d\mathcal{E}$ , da ja  $\varepsilon$  nur vom absoluten Betrage von  $\mathcal{E}$  abhängt. Die DK in dieser Richtung, sie sei durch den Index  $\theta$  gekennzeichnet, wird:

$$D_\theta = \left( \frac{d\mathcal{D}}{d\mathcal{E}} \right)_\theta = \varepsilon. \quad (1')$$

Unsere Flüssigkeit verhält sich um das Ion herum wie ein Kristall mit verschiedener DK in verschiedenen Richtungen. Wie diese Werte in der Rechnung bestimmt werden, soll später besprochen werden.

5. Bevor wir die Störung des äußeren homogenen Feldes berechnen, wollen wir kurz wiederholen, wie wir in dem einfachen Fall einer ungeladenen Kugel vorgehen. Wir denken uns also eine Kugel vom Radius  $a$  und der DK  $D_1$  in einem Medium von der DK  $D_0$ . Wir denken uns weiter ein homogenes Feld von der Feldstärke  $X_0$  angelegt und fragen, wie sein Potential  $\varphi$  durch die Anwesenheit der Kugel geändert wird. Wir betrachten das Potential im Innern und im Äußern der Kugel gesondert und bezeichnen es mit  $\varphi_i$  bzw.  $\varphi_a$ . Die Feldstärken und dielektrischen Verschiebungen gehen aus den Gleichungen hervor:

$$\left. \begin{aligned} \mathcal{E}_i &= -\text{grad } \varphi_i & \mathcal{E}_a &= -\text{grad } \varphi_a, \\ \mathcal{D}_i &= D_1 \mathcal{E}_i & \mathcal{D}_a &= D_0 \mathcal{E}_a. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Die Bedingung  $\text{div } \mathcal{D}_i = 0$  liefert uns eine Differentialgleichung zur Bestimmung von  $\varphi_i$ :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \varphi_i}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (3)$$

$\vartheta$  ist darin der Winkel, den die Verbindungsgerade des betrachteten Punktes mit dem Mittelpunkt der Kugel mit der Richtung des ungestörten Feldes bildet. Eine analoge Gleichung gilt für  $\varphi_a$ . Der Ansatz  $\varphi = \psi \cdot \cos \vartheta$ , in dem  $\psi$  nur eine Funktion von  $r$  ist, genügt der Gleichung, wenn:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) - 2\psi = 0. \quad (3')$$

Zwei linear unabhängige partikuläre Lösungen dieser Gleichung sind  $r$  und  $\frac{1}{r^2}$ . Beachten wir noch, daß das Feld für unendlich großes  $r$  in das homogene äußere übergehen muß, und daß das Feld im Mittelpunkt der Kugel regulär ist, so lautet das vollständige Integral der Gleichung (2):

$$\left. \begin{aligned} \varphi_a &= -Xr \cos \vartheta + \frac{\mu}{r^2} \cos \vartheta, \\ \varphi_i &= -X_1 r \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$X_1$  und  $\mu$  bestimmen sich aus den Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche. Diese Gleichungen (4) besagen, daß das Feld im Innern der Kugel homogen und dem äußern gleichgerichtet ist, seine Stärke beträgt  $X_1$ . Das Feld im Äußeren der Kugel ist eine Überlagerung des homogenen Feldes  $X$  durch ein Feld, herrührend von einem elektrischen Momente von der Größe  $\mu$ , das sich im Mittelpunkt der Kugel dem homogenen Felde entgegengesetzt gerichtet befindet. Die Kugel kann also in ihrer Wirkung nach außen durch ein solches Moment ersetzt werden.

6. Im Falle einer geladenen Kugel gehen wir analog vor. Die Kugel sei im Koordinatenmittelpunkte, ihr Radius sei  $a$ , ihre DK  $D_1$ . Die Richtung des äußeren homogenen Feldes bezeichnen wir mit  $x$ -Richtung. Wieder betrachten wir das Potential im Innern  $\varphi_i$  gesondert von dem im Äußern  $\varphi_a$ . Dann sind die Feldstärken:

$$\mathcal{E}_i = -\text{grad } \varphi_i \quad \mathcal{E}_a = -\text{grad } \varphi_a. \quad (2')$$

Bei der Berechnung der dielektrischen Verschiebung müssen wir aber beachten, daß die DK außerhalb der Kugel nicht wie im vorhergehenden Falle konstant, sondern von der Richtung und vom Abstände von der Kugel abhängig ist. Wir müssen daher die Komponenten in radialer und tangentialer Richtung gesondert berechnen. Wir kennzeichnen sie durch die Indizes  $r$  und  $\vartheta$ . (Die tangentiale Richtung ist hier so verstanden: In der Ebene Radius- $x$ -Richtung senkrecht zum Radius. Die Komponente

senkrecht zu dieser Ebene ist ja wegen der Rotationssymmetrie  $= 0$ .) Es werden nun:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{D}_\vartheta^a &= D_\vartheta \mathcal{E}_\vartheta = -D_\vartheta \frac{1}{r} \frac{\partial \varphi_a}{\partial \vartheta}, \\ \mathfrak{D}_r^a &= D_r \mathcal{E}_r = -D_r \frac{\partial \varphi_a}{\partial r}. \end{aligned} \right\} \quad (2')$$

$\text{Div } \mathfrak{D} = 0$ , in Polarkoordinaten angeschrieben, gibt uns die Differentialgleichung zur Bestimmung der Potentiale. Sie ist für  $\varphi_i$  mit Gleichung (3) identisch und lautet für  $\varphi_a$ :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_r \frac{\partial \varphi_a}{\partial r} \right) + \frac{D_\vartheta}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \sin \vartheta \frac{\partial \varphi_a}{\partial \vartheta} \right) = 0. \quad (5)$$

Wieder können wir diese partielle in eine totale Differentialgleichung überführen durch den Ansatz:  $\varphi(r, \vartheta) = \psi(r) \cos \vartheta$ . Für  $\psi$  gilt dann:

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 D_r \frac{d\psi}{dr} \right) - 2 D_\vartheta \psi = 0. \quad (6)$$

Für sehr großes  $r$ , wenn der Einfluß der Ladung verschwindend klein wird, geht diese Gleichung in (3') über. Wir können daher zwei linear unabhängige partikuläre Integrale von (6) so wählen, daß sie in der Grenze für  $r = \infty$  in die beiden von (3'), nämlich  $r$  und  $\frac{1}{r^2}$  übergehen. Wir nennen sie  $f(r)$  bzw.  $g(r)$ . Dann ist:

$$\psi = -Xf(r) + \mu g(r). \quad (7')$$

$X$  ist wieder das ungestörte äußere Feld. Um  $\psi$  als Überlagerung des ungestörten Feldes durch ein Zusatzfeld darzustellen, können wir  $\psi$  auch in der Form schreiben:

$$\psi = -Xr + \mu R(r). \quad (7)$$

$R$  wird für großes  $r$  asymptotisch  $\frac{1}{r^2}$ , und die Wirkung der Kugel in großer Entfernung ist dieselbe wie die eines elektrischen Momentes von der Größe  $\mu$  im Kugelmittelpunkte. Das Potential stellt sich nun dar:

$$\left. \begin{aligned} \varphi_i &= -X_1 r \cos \vartheta, \\ \varphi_a &= -Xr \cos \vartheta + \mu R(r) \cos \vartheta. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Die Grenzbedingungen an der Kugeloberfläche geben die Werte von  $X_1$  und  $\mu$ . Sie verlangen, daß die Normalkomponenten der dielektrischen Verschiebung und die Tangentialkomponenten der Feldstärke die Grenzfläche stetig durchsetzen müssen, d. h.:

$$\left. \begin{aligned} -D_r^a \left( \frac{\partial \varphi_a}{\partial r} \right)_{r=a} &= -D_1 \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial r} \right)_{r=a}; \\ -\frac{1}{a} \left( \frac{\partial \varphi_a}{\partial \vartheta} \right)_{r=a} &= -\frac{1}{a} \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial \vartheta} \right)_{r=a}. \end{aligned} \right\}$$

Einsetzen der Werte von  $\varphi_i$  und  $\varphi_a$ , sowie einige kleine Umrechnungen führen auf die Form:

$$\left. \begin{aligned} \mu &= \frac{D_r^a - D_1}{D_r^a \left( \frac{dR}{dr} \right)_a - D_1 \frac{R_a}{a}} X, \\ X_1 &= \frac{\left( \left( \frac{dR}{dr} \right)_a - \frac{R_a}{a} \right) D_r^a}{D_r^a \left( \frac{dR}{dr} \right)_a - D_1 \frac{R_a}{a}} X. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Dabei soll der Index  $a$  darauf hinweisen, daß die betreffende Größe für  $r = a$  zu nehmen ist.

7. Um nun die DK einer Lösung von  $n$  solchen geladenen Kugeln pro  $\text{cm}^3$  in einem Medium von der DK  $D_0$  zu bestimmen, berechnen wir die Polarisierung  $\mathfrak{P}$ , d. h. das elektrische Moment pro  $\text{cm}^3$ . Es ist bekanntlich:

$$\mathfrak{D} = \mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P} = D\mathfrak{E} \quad (10)$$

und daraus:

$$D = \frac{\mathfrak{E} + 4\pi \mathfrak{P}}{\mathfrak{E}}. \quad (10')$$

Wir berechnen vorerst das Moment, das eine zur geladenen Kugel konzentrische vom Radius  $\varrho$  beiträgt.  $\varrho$  sei so groß, daß außerhalb keine Wirkung der Ladung mehr vorhanden ist, daß dort also gilt:

$$D_r = D_\vartheta = D_0; \quad R = \frac{1}{r^2}. \quad (11)$$

Infolge der Rotationssymmetrie wird nur ein Moment in der  $x$ -Richtung resultieren. Die Polarisierung in dieser Richtung sei  $\mathfrak{P}_x$ . Das Moment  $\mathfrak{M}$  der Kugel vom Radius  $\varrho$  ist  $\int \mathfrak{P}_x dS$ ,

$$4\pi \mathfrak{M}_a = \left[ \frac{4\pi}{3} (D_0 - 1) (\varrho^3 - a^3) + \frac{4\pi}{3} \int_a^\infty \left( (D_r - D_0) + 2(D_\vartheta - D_0) - \frac{\mu}{X} (D_r - 1) \frac{dR}{dr} \right) - 2 \frac{\mu}{X} (D_\vartheta - 1) \frac{R}{r} \right] r^2 dr \Big|_a^\infty X. \quad (12)$$

Wir dürfen für die obere Integrationsgrenze  $\infty$  statt  $\varrho$  setzen, da zufolge (11) für  $r > \varrho$  der Integrand verschwindet. Diese Form bietet gegenüber der ersten bei der weiteren Umformung gewisse Vorteile. Auch erkennt man so, daß das Integral den Zusatz zur Polarisierung durch die Wirkung der Ladung bedeutet, denn der erste Ausdruck stellt ja die Polarisierung der Kugelschale durch das reine Medium dar. Das Moment der ganzen Kugel wird:

$$4\pi \mathfrak{M} = 4\pi \mathfrak{M}_i + 4\pi \mathfrak{M}_a.$$

wenn  $dS$  ein Volumenelement bezeichnet. Im Innern der geladenen Kugel herrscht ein homogenes Feld, folglich ist nach (10):

$$4\pi \mathfrak{P}_x^i = (D_1 - 1) X_1$$

und das Moment dieser Kugel:

$$4\pi \mathfrak{M}_i = 4\pi \int_{(a)} \mathfrak{P}_x^i dS = \frac{4\pi}{3} a^3 (D_1 - 1) X_1.$$

In der übrig bleibenden Kugelschale ist die Polarisierung in radialer und tangentialer Richtung verschieden. Es folgt aus (10), (2') und (8):

$$4\pi \mathfrak{P}_r^a = (D_r - 1) \left( X - \mu \frac{dR}{dr} \right) \cos \vartheta;$$

$$4\pi \mathfrak{P}_\vartheta^a = (D_\vartheta - 1) \left( -X + \mu \frac{R}{r} \right) \sin \vartheta.$$

Ferner ist:

$$\mathfrak{P}_x^a = \mathfrak{P}_r^a \cos \vartheta - \mathfrak{P}_\vartheta^a \sin \vartheta.$$

Als Volumenelement setzen wir:

$$dS = 2\pi r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta.$$

Dann wird das zur Kugelschale gehörige Moment wenn wir die Integration über  $\vartheta$  ausführen,

$$4\pi \mathfrak{M}_a = \frac{4\pi}{3} \int_a^\varrho r^2 \left\{ (D_r - 1) \left( X - \mu \frac{dR}{dr} \right) + 2(D_\vartheta - 1) \left( -X + \mu \frac{R}{r} \right) \right\} dr.$$

Addieren und subtrahieren wir zu diesem Integral:

$$3 \cdot \frac{4\pi}{3} \int_a^\varrho (D_0 - 1) X r^2 dr = \frac{4\pi}{3} (D_0 - 1) X (\varrho^3 - a^3),$$

so wird:

Das Moment eines  $\text{cm}^3$  der Lösung berechnet sich nun so: Das  $4\pi$  fache des Momentes des Lösungsmittels wäre  $(D_0 - 1) X$ . Davon müssen wir den Teil von  $n$  Kugeln vom Radius  $\varrho$  subtrahieren und durch  $n$  mal das eben berechnete Moment einer Kugel ersetzen. Das ergibt:

$$4\pi \mathfrak{M}_{\text{res}} = \mathfrak{P}_{\text{res}} = (D_0 - 1) X - n \frac{4\pi}{3} a^3 (D_0 - 1) X + n \frac{4\pi}{3} a^3 (D_1 - 1) X + X \cdot n \frac{4\pi}{3} \int_a^\infty \dots r^2 dr.$$

Daraus folgt die DK nach (10) zu:

$$D_{\text{res}} = D_0 + \frac{4\pi}{3} n a^3 \left[ (D_1 - 1) \frac{X_1}{X} - (D_0 - 1) \right] + n \frac{4\pi}{3} \int_a^\infty \{\dots\} r^2 dr.$$

Da  $\frac{X_1}{X}$  und  $\frac{\mu}{X}$  nach (9) Konstanten sind, ist die resultierende DK vom Felde unabhängig. Das Integral kann noch weitgehend umgeformt werden. Durch partielle Integrationen, unter Berücksichtigung der Differentialgleichung (6) und der Normierungen (11) erhält der Ausdruck für die DK der Lösung seine endgültige Form:

$$D = D_0 - n \frac{4\pi}{3} a^3 \left\{ 2D_0 - D_r^a - 1 - (D_1 - 1) \frac{X_1}{X} - (2D_0 + 1) \frac{\mu}{X} \frac{1}{a^3} - \frac{\mu}{X} \left[ D_r^a \left( \frac{dR}{dr} \right)_a - \frac{R_a}{a} \right] \right\}. \quad (13)$$

8. Um diese Formel (13) auszuwerten, müssen die Funktion  $R$  und ihre Ableitung nach  $r$  für  $r = a$  bekannt sein. Diese Werte können durch Integration der Gleichung (6) gefunden werden, wozu  $D_r$  und  $D_\vartheta$  als Funktionen von  $r$  gegeben sein müssen. Wir wollen hier die Rechnung für den Fall einer wässrigen Lösung eines ein-einwertigen Salzes angeben. Das dielektrische Verhalten des Wassers ist noch nicht sicher bekannt. Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Dipolmomentes liefern sich widersprechende Resultate (vgl. die Zusammenstellung bei Blüh) (2). Die Assoziationsfrage ist schon Anlaß verschiedener eingehender Untersuchungen geworden, ohne bis heute befriedigend gelöst worden zu sein. Wir wollen später auf diese Frage zurückkommen und einstweilen die Assoziation vernachlässigen. Ebenso vernachlässigen wir die Volumenkontraktion, die auf der Kraftwirkung der inhomogenen ionalen Felder auf die Dipole beruht. Wir wollen uns die Wassermoleküle überall gleich dicht verteilt denken. Jedes trage ein gleiches elektrisches Moment. Des weiteren soll für die Polarisation des Wassers die bekannte Debyesche Formel gelten (4):

$$\mathfrak{P} = \alpha \cdot K + n_0 m \left[ \cotg x - \frac{1}{x} \right] \quad x = \frac{mK}{kT}, \quad (14)$$

worin  $\alpha$  die optische Polarisierbarkeit,  $n_0$  die Zahl der Dipole pro  $\text{cm}^3$ ,  $m$  das elektrische Moment,  $K$  die sog. innere Feldstärke bedeuten. Gegen die Verwendung dieser Formel können berechnete Einsprüche erhoben werden, aber in Ermangelung einer besseren soll die Rechnung mit dieser durchgeführt werden. Das

Moment  $m$  soll so groß gewählt werden, wie es unter den gemachten Annahmen einer statischen DK 80 und einer optischen DK 3 entspricht. Es wird dann  $m = 7,12 \cdot 10^{-19}$  abs. elektrostatische Einheiten. Die innere Feldstärke  $K$  hängt mit  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{E}$  zusammen durch die Beziehungen:

$$\mathfrak{E} = K - \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}; \quad \mathfrak{D} = K + 2 \frac{4\pi}{3} \mathfrak{P}. \quad (15)$$

Da schließlich:

$$\mathfrak{D} = \frac{e}{r^2}, \quad (16)$$

wenn  $e$  die Ladung des Ions ist, so sind durch diese Gleichungen  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{E}$ , und damit  $D_r$  und  $D_\vartheta$  in ihrer Abhängigkeit von  $r$  bestimmt. Für die DK des Ions wurde die DK 1 gewählt, wie wir sehen werden, spielt diese Zahl gar keine Rolle.

9. Es ist nicht möglich, bei diesen komplizierten Zusammenhängen die Gleichung direkt zu integrieren. Es muß ein graphisches oder analytisches Näherungsverfahren angewandt werden. Zuerst bestimmt man die Werte von  $D_r$  und  $D_\vartheta$ . Das geschieht am einfachsten so, daß man  $K$  beliebig wählt, dann nach (14)  $\mathfrak{P}$ , nach (15)  $\mathfrak{D}$  und  $\mathfrak{E}$ , nach (16) den dazu gehörigen Radius und schließlich nach (1) die Werte der DK berechnet. Die so gefundenen Werte sind in der Fig. 4 eingetragen.

Man sieht, daß vollkommene Sättigung nur in allernächster Nähe vom Ion eintritt. Da im Integral in (12) die Differenz der DK  $D_0$  und  $D_r$  bzw.  $D_\vartheta$  über das Volumen summiert wird, vermuten wir schon, daß auch die nicht vollkommen gesättigten Gebiete viel zur Erniedrigung der DK beitragen werden<sup>1)</sup>.

Für die Integration der Differentialgleichung (6) wurde die Methode von Runge-Kutta (8) gewählt, und zwar bestimmen wir zuerst die partikulären Integrale  $f$  und  $g$ , um dann daraus unter Heranziehen der Gleichungen (5'), (7) und (9)  $R_a$  und  $\left(\frac{dR}{dr}\right)_a$  zu berechnen. Um diese Methode anwenden zu können, müssen wir von  $f$  und  $g$  für einen endlichen Wert von  $r$  die Größe kennen, ebenso von ihren Ableitungen nach  $r$ . Wir verschaffen sie uns, indem wir  $D_r$  und  $D_\vartheta$  für große  $r$  in eine Reihe ent-

1) Die Tatsache, daß sich die Wirkung des Ions so weit erstreckt, gibt der Rechnung eine sinnvolle Bedeutung. Nur wenn es sich um so große Abmessungen handelt, darf das Wasser als Kontinuum behandelt werden, wie dies hier getan worden ist. Vgl. auch Schmick (10).

wickeln und dann (6) durch Reihenansatz integrieren. Man findet:

$$D_r = D_0 \left(1 - \frac{3b}{r^4}\right); \quad D_b = D_0 \left(1 - \frac{b}{r^4}\right).$$

Und:

$$f = -r \left(1 - \frac{2b}{r^4}\right); \quad g = \frac{1}{r^2} \left(1 + \frac{b}{r^4}\right)$$

$$(b = 8,362 \cdot 10^{-30}).$$

Bei einer Genauigkeit von 0,1 Proz. darf diese Entwicklung bis zu 15 Å benutzt werden. Das Fehlen der niederen Potenzen von  $\frac{1}{r}$  verbürgt die Konvergenz des Integrals in (12). Von diesem Werte ausgehend wird durch gewisse

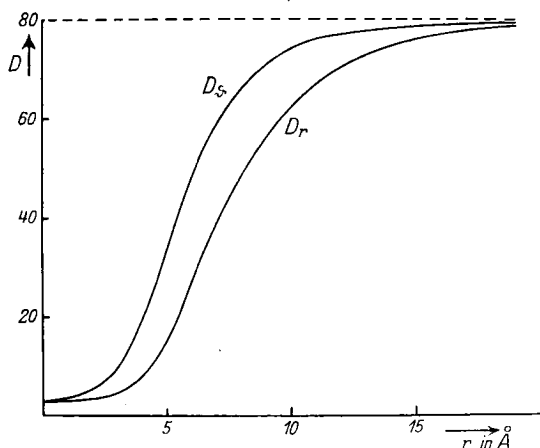


Fig. 4.

Mittelbildung über ein kleines Intervall extrapoliert und so sukzessive der Wert der Funktionen an irgendeiner Stelle gefunden. Der Form der Funktion entsprechend wurden die Intervalle nicht, wie es einer rascheren Rechnung angemessen wäre, gleich lang, sondern ungefähr proportional dem Quadrate des Abstandes  $r$  gewählt. Die Rechnung wurde dreimal durchgeführt: Zweimal ausgehend von 16 Å mit verschiedenen Intervallgrößen und einmal ausgehend von 30 Å. Die Endresultate stimmten innerhalb 5 Proz. überein, eine Genauigkeit, die für unsere Zwecke genügt. Das Ergebnis ist für 3 Ionenradien in der folgenden Tabelle eingetragen:

$a$ in Å	I	II	III	IV
1,2	270	2	— 45 700	400
2,0	1250	11	— 46 700	650
2,8	3410	29	— 47 000	850

$$I = 10^{24} (2D_0 - D_r - 1) a^3,$$

$$II = 10^{24} \frac{X_1}{X} a^3,$$

$$III = 10^{24} (2D_0 + 1) \frac{\mu}{X},$$

$$IV = 10^{24} \frac{\mu}{X} \left[ D_r \left( \frac{dR}{dr} \right)_a - \frac{R_a}{a} \right] a^3.$$

Daraus folgt die DK der Lösung für alle 3 Radien gleich zu (die Konzentration  $c$  ist in Molen pro Liter Lösung angegeben)

$$D = D_0 (1 - 3,0c)$$

für ein ein-einwertiges Salz, d. h. ein Mol einwertiger Ionen gibt eine relative Erniedrigung der DK um 1,5. Aus der Tabelle ersehen wir, daß den größten Anteil an der Erniedrigung das Glied in der dritten Kolonne beiträgt. Es ist für die betrachteten Radien ungefähr konstant, daher ist auch die Erniedrigung für alle diese Ionen dieselbe. (Der oben angegebene Wert 3,0 ist der Mittelwert aus den 3 Zahlen, die Abweichungen sind dann kleiner als 5 Proz. Alle unsere Angaben bezwecken keine größere Genauigkeit.) Es ist interessant, den Wert von  $\frac{\mu}{X}$  mit dem im Falle einer ungeladenen Kugel zu vergleichen. Dort findet man:

$$\frac{\mu}{X} = \frac{D_0 - D_1}{2D_0 + D_1} a^3,$$

das macht (für einen Radius von 2 Å und  $D_0 = 80$ ,  $D_1 = 1$ )  $3,9 \cdot 10^{-24}$ , d. h. ein 74 mal kleinerer Wert. Wir können das auch so ausdrücken: Um den gleichen Effekt wie von einer geladenen Kugel vom Radius 2 Å zu erhalten, müßte eine ungeladene einen Radius von 8,4 Å haben. Man erkennt aus der Tabelle auch, daß  $\frac{X_1}{X}$  ungefähr denselben Wert hat wie für eine ungeladene Kugel. Er ist nicht genau zu bestimmen, da er aus der Differenz zweier großer, fast gleicher Zahlen hervorgeht. Immerhin sieht man, daß dieses Glied (II), auch bei Verschiedenheit von  $D_1$  von 1, keinen wesentlichen Anteil an der Abnahme der DK haben kann. Auch auf die Bestimmung von  $\frac{\mu}{X}$  ist  $D_1$  von kleinem Einfluß.

10. Wir wollen noch kurz auf einige der gemachten Annahmen zurückkommen. Die Vernachlässigung der Volumenkontraktion ist zulässig, da sie nach Webb (13) bei 3,3 Å erst 3 Proz. ausmacht und die dem Ion näheren Gebiete, wie wir gesehen haben, auf die DK-Ab-

nahme keinen so großen Einfluß haben. Der optische Wert der DK ist sehr ungenau bekannt, da seine Extrapolation sehr unsicher ist. Um den Einfluß in unserer Rechnung zu erkennen, haben wir sie für den Wert 2 wiederholt. Der Einfluß wird am größten in der Nähe des Ions sein, wo  $D_r$  und  $D_g$  vom optischen Werte wenig verschieden sind. Er verschwindet für größere Entfernungen, da dort die beiden DK von der optischen DK wenig abhängen. Wir werden daher erwarten, daß die neue Rechnung nicht ein wesentlich verschiedenes Resultat liefern wird. Es zeigt sich, daß die relative Abnahme pro Mol einwertiger Ionen jetzt 1,7 statt 1,5 wird. Von größerem Einfluß ist die Assoziation. Nehmen wir nämlich an, nur jedes zehnte Molekül trage einen Dipol, der, um die statische DK 80 zu ergeben,  $\sqrt{10}$  mal größer sein muß, so wird die relative Abnahme ca. 10. Leider ist uns die Assoziation schon im gewöhnlichen Zustande nicht sicher bekannt, in den starken ionalen Feldern wird sie sicher noch komplizierter werden. Wir können daher nicht erwarten, daß die experimentellen Resultate mit den theoretischen genau übereinstimmen werden. Es war uns nur daran gelegen, die Größenordnung richtig wiederzugeben. Im ersten Teil dieser Arbeit wurde für die Abnahme bei einem einwertigen Salze die Zahl 7, für ein einzelnes Ion also 3,5 gefunden. Das stimmt der Größenordnung nach mit der Theorie überein. Walden (12) fand für das Ion 10. Nach Untersuchungen von Hellmann und Zahn (5) scheinen jedoch die von Walden gefundenen Werte nicht zuverlässig zu sein. Der Vergleich mit den von Hellmann und Zahn (6) selber vorgenommenen Messungen ist schwer, da sich die Konzentrationsgebiete ihrer und meiner Messungen nicht decken (wenigstens bei den genauen Resultaten mit der Dekrementsmethode). Unsere Rechnung bezieht sich nur auf ganz geringe Konzentrationen. Nur dort ist ein der Konzentration proportionaler Abfall der DK zu erwarten. Bei größeren Konzentrationen kommen sich die Ionen schon so nahe, daß sich die Felder gegenseitig stören. Die Abnahme der DK wird dann geringer. Es ist daher nicht gestattet, wie dies Hellmann und Zahn tun, aus einem Gebiet höherer Konzentration zu extrapolieren. Auch sind die Absolutwerte, wie die Autoren selber bemerken, noch sehr ungenau. Nur die Relativwerte zu  $HCl$  sind exakter. Um den Anschluß an die Hückelsche Theorie der konzentrierten Elektrolytlösungen zu finden, setzen sie den Wert für die absolute Abnahme der  $DK = 10$  (für  $HCl$ ), und geben die anderen Salze relativ zu diesem Werte. Aber die Be-

ziehung zwischen der DK, wie sie Hückel in seiner Arbeit verwendet, und der in der Messung bestimmten ist nicht so eindeutig, daß eine direkte Gleichsetzung erlaubt ist. Eine genaue Diskussion ist auch dadurch erschwert, daß bei den Kurven (l. c., S. 749 u. 751) nicht angegeben ist, ob es sich hier um relative oder absolute Messungen handelt. Die Kurve für  $CuSO_4$  würde, absolut genommen, einen extrapolierten Wert von ca. 16 geben gegenüber unserem eigenen Wert von 19. Es bliebe noch die Diskussion der Messungen bei geringen Konzentrationen, die Hellmann und Zahn mit verschiedenen Methoden durchgeführt haben, und die zu einem Resultat 0 bis 3 gegenüber 7 bei uns führten (5). Doch scheinen mir die Messungen nur orientierender Natur zu sein. In unserem Institut sollen in der nächsten Zeit ebenfalls Messungen mit der zweiten Drudeschen Methode durchgeführt werden, die dann einen besseren Vergleich erlauben werden.

11. Die Rechnung läßt sich sehr leicht auf mehrwertige Salze übertragen. Ist  $z$  die Wertigkeit des Ions,  $d_1$  die eben berechnete Abnahme pro Mol einwertiger Ionen, so wird nun die Abnahme sein  $d_z = d_1 \sqrt{z^3}$ . Besteht ein Salz aus verschiedenwertigen Ionen, so addiert man die betreffenden  $d$ . Der Beweis ist der: Durch Ändern von  $z$  wird in unserer Rechnung nur das zu einem bestimmten Werte von  $K$  gehörige  $r$  geändert, und zwar wird nun an Stelle von  $r$   $r\sqrt{z}$  auftreten. Wir haben uns also in Fig. 4 nur die  $r$ -Achse um  $\sqrt{z}$  zu dilatieren, um die Figur für den neuen Fall zu erhalten. Wir finden so  $D'_r$  und  $D'_g$ . Führen wir die Transformation durch  $r_1 = \frac{r}{\sqrt{z}}$ , so gehen die  $D'$  als Funktionen von  $r$  über in die  $D$  als Funktionen von  $r_1$ . Transformieren wir ebenso die Differentialgleichung zur Bestimmung von  $R'$  (das ' bezeichne die Funktion für das  $z$ -wertige Ion), so geht sie in die von  $R(r_1)$  über, ebenso die Grenzbedingungen, wenn wir statt  $a$  jetzt  $a_1 = \frac{a}{\sqrt{z}}$  setzen. Infolgedessen geht  $R'(r)$  selber über in  $R(r_1)$ . Die Klammer in dem Integral Formel (12) geht dann auch in den Ausdruck für das einwertige Ion über. Ersetzen wir schließlich noch  $r^2 dr$  durch  $\sqrt{z^3} r_1^2 dr_1$ , so wird:

$$\int_a^\infty \dots r^2 dr = \sqrt{z^3} \int_{a_1}^\infty \dots r_1^2 dr_1,$$

d. h. das Integral des  $z$ -wertigen Ions hat den  $\sqrt{z^3}$  mal größeren Wert als das des einwertigen,

genommen für den Ionenradius  $a_1$ . Genau so verhalten sich der erste Term in (12) und das Moment  $\mathcal{M}_i$ . Daraus folgt (unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Wert für das einwertige Ion nicht vom Ionenradius abhängt), daß auch die Abnahme der DK einfach den  $\sqrt{z^3}$  fachen Wert erhält, was wir behauptet haben. Daß es so sein muß, ist einleuchtend, denn wenn sich die Wirkung der Ladung weiter erstreckt und sie über den Raum integriert wird, so muß der Effekt ungefähr mit der dritten Potenz der Radiusdilatation wachsen. Es ist interessant, daß, obwohl die absoluten Werte in

Experiment und Theorie nicht übereinstimmen, doch das Verhältnis zwischen den einzelnen Salzen die richtigen Werte ergeben. Ein Salz, das aus zwei Ionen der Wertigkeiten  $z_1$  und  $z_2$  besteht, erhält nach der Theorie den Wert  $(\sqrt{z_1^3} + \sqrt{z_2^3}) d_1$ . Schreiben wir alle unsere experimentellen Resultate in dieser Form, so läßt sich aus ihnen für  $d_1$  der Mittelwert 3,3 ableiten. Mit ihm kann man rückwärts nun wieder den Wert für das Salz berechnen. In der folgenden Tabelle sind diese Werte unter  $\gamma_{\text{theoret.}}$  aufgezichnet und unter die experimentell gefundenen Zahlen geschrieben:

Salz	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>LiCl</i>	<i>BaCl</i> <sub>2</sub>	<i>MgSO</i> <sub>4</sub>	<i>CuSO</i> <sub>4</sub>	<i>La(NO</i> <sub>3</sub> <sup>3</sup> ) <sub>3</sub>	<i>LaCl</i> <sub>3</sub>
$\gamma_{\text{exp.}}$	6,9	7,1	7,4	16,5	17,3	19,0	24,2	26,5
$\pm$	1,0	1,2	1,4	2,8	2,7	2,3	3,4	3,5
$\gamma_{\text{theoret.}}$	6,6	6,6	6,6	15,8	18,5	18,5	27,1	27,1

Man erkennt, für gleichwertige Salze ist die Abnahme der DK dieselbe, für mehrwertige folgt sie innerhalb der großen experimentellen Fehler der aufgestellten Formel. Ob die Abweichungen systematischer Natur sind, d. h. durch die Natur der Ionen bedingt sind, ist nicht zu entscheiden. Interessanterweise ist auch bei den Messungen von Walden (12) das Verhältnis zwischen *KCl* und *BaCl*<sub>2</sub> das geforderte, er findet nämlich für das Verhältnis 2,35 (theoretisch 2,4). Auch scheint sein anderes einwertiges Salz: *N(CH*<sub>3</sub>)<sub>4</sub>*J*, für kleine Konzentrationen denselben Wert zu geben wie *KCl*.

12. Wir haben bisher nur wässrige Lösungen betrachtet, wir wollen nun noch einige Angaben über nichtwässrige Lösungen machen. Walden findet, daß die relative Abnahme mit  $\frac{1}{\sqrt{D_0^3}}$

wachse. Er erklärt es, indem er den Radius der Sättigungssphäre umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Feldstärke an einem Punkte setzt. Ändert sich die DK, so ändert sich die Feldstärke ihr umgekehrt proportional, der Radius also proportional der Wurzel, die Kugel proportional der dritten Potenz davon. Nach unserem Bilde müssen wir diese Überlegungen etwas modifizieren. Der Grad der Sättigung ist nicht durch die Feldstärke, sondern durch die innere Feldstärke bestimmt. Diese ändert sich aber nicht umgekehrt proportional zur DK. Was immer konstant ist, ist die dielektrische Verschiebung  $\mathfrak{D}$ . Die innere Feldstärke  $K$  hängt mit ihr zusammen durch:

$K = \mathfrak{D} - \frac{8\pi}{3} \mathfrak{P}$ . Nun ist bekanntlich die Änderung der Polarisation mit der DK eine sehr geringe, es wird sich daher auch der Sättigungs-

grad und weiter die Abnahme der DK wenig ändern. Wir haben für Äthylanilin die Rechnung durchgeführt, unter der Annahme einer statischen DK 5,76, einer optischen 2,37. Die Fig. 5 gibt  $D_r$  und  $D_\theta$  als Funktionen von  $r$  und zeigt deutlich, daß die Wirkung der Ladung nicht weiter reicht, als im Falle des Wassers. Die relative Abnahme erwarten wir daher nicht größer, sondern eher etwas geringer, da das Verhältnis der Differenz der optischen von der statischen DK zur optischen DK ein kleineres

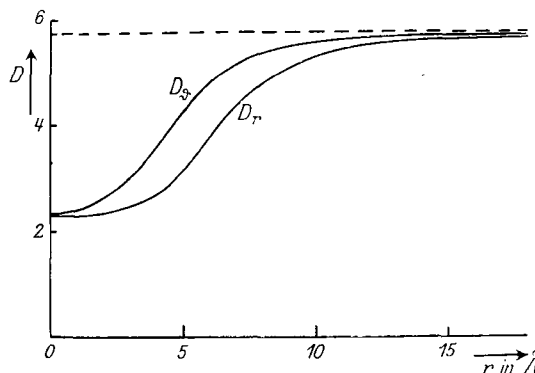


Fig. 5.

als bei Wasser ist. Wir fanden eine relative Abnahme pro Mol einwertiger Ionen von 0,9 gegenüber 1,5 bei Wasser. Wir haben selber einige Messungen an Glycerin ausgeführt. Wir fanden für *KCl* 3,5 und *NaCl* 4,1. Diese Werte würden die Ansicht bestätigen, daß die relative Abnahme nicht stark mit der DK des Lösungsmittels variieren kann. Das Glycerin war jedoch wasserhaltig (1,25 B $\epsilon$ ), die Resultate müssen folglich nicht eindeutig sein. Auch die

wasserfreie Herstellung anderer in Betracht kommender Substanzen war uns nicht möglich, wir mußten daher auf eine weitere Nachprüfung verzichten.

Zum Schlusse sei es mir noch vergönnt, Herrn Prof. Dr. P. Debye für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für das Interesse, das er ihrem Fortgange entgegengebracht hat, herzlichst zu danken.

#### Literaturverzeichnis.

- 1) O. Blüh, Zeitschr. f. Phys. **25**, 220, 1924.
- 2) —, Physik. Zeitschr. **27**, 226, 1926. Siehe dort weitere Literaturangabe.

- 3) M. Born, Zeitschr. f. Phys. **1**, 221, 1920.
- 4) P. Debye, Handbuch der Radiologie, Bd. 6.
- 5) H. Hellmann u. H. Zahn, Physik. Zeitschr. **27**, 636, 1926.
- 6) —, Ann. d. Phys. **81**, 711, 1926.
- 7) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. **3**, 36, 1920.
- 8) Runge-König, Numerisches Rechnen, Springer 1925.
- 9) H. Sack, Physik. Zeitschr. **27**, 206, 1926.
- 10) H. Schmick, Zeitschr. f. Phys. **24**, 56, 1924.
- 11) P. Walden u. H. Ulich, Zeitschr. f. phys. Chem. **110**, 44, 1924.
- 12) —, u. O. Werner, Zeitschr. f. phys. Chem. **116**, 261, 1925.
- 13) T. J. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 2589, 1926.
- 14) E. Hückel, Physik. Zeitschr. **26**, 93, 1925.

Zürich, Physikal. Institut der E.T.H., Dezember 1926.

## Lebenslauf.

Ich, Heinrich Sack, wurde als Sohn des Hermann Sack, Kaufmann, in meiner Heimatsgemeinde Davos am 25. November 1903 geboren. Ich besuchte dort die Primar- und zwei Klassen der Sekundarschule. 1917 trat ich in die Industrieschule (Oberrealschule) Zürich ein, die ich Herbst 1921 mit dem Maturitätszeugnis verließ. Ich begann sofort mit dem Studium an der Abteilung für Fachlehrer in Mathematik und Physik der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. 1925 erwarb ich das Diplom, um eine Stelle als Assistent am Physikalischen Institut dieser Hochschule anzutreten, die ich heute noch inne habe. In dieser Zeit entstand auch vorliegende Arbeit unter Leitung meines verehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. P. Debye, dem ich dafür zu Dank verpflichtet bin. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. P. Scherrer und Herrn Prof. Dr. F. Tank für manche Anregung und für das Interesse, das sie meiner Arbeit stets entgegengebracht haben.